

18 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

12 Offenlegungsschrift
11 DE 3730781 A1

21 Aktenzeichen: P 37 30 781.9
22 Anmeldetag: 12. 9. 87
43 Offenlegungstag: 23. 3. 89

51 Int. Cl. 4:
C08L 33/24

C 08 J 3/06
C 08 F 20/60
C 08 F 20/34
C 08 F 2/32
C 09 D 11/10
// (C08J 3/06,
C08L 33:24)
(C08J 3/06,
C08L 33:14)C08F 265
/10,8/44,B01J 19/06,
B01F 17/34,17/42,
D06P 3/60,
A61K 7/00,9/10

DE 3730781 A1

71 Anmelder:

Chemische Fabrik Stockhausen GmbH, 4150 Krefeld,
DE

74 Vertreter:

Klöpsch, G., Dipl.-Ing. Dr.-Ing., Pat.-Anw., 5000 Köln

72 Erfinder:

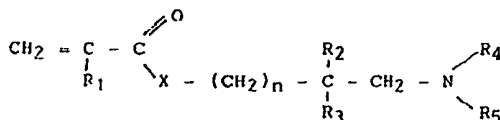
Dahmen, Kurt, Dipl.-Chem. Dr., 4050
Mönchengladbach, DE; Küster, Erich, Dipl.-Chem.
Dr.rer.nat., 4150 Krefeld, DE

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

- 54 Wasser-in-Öl-Dispersionen von kationischen, vernetzten Polymeren und Verwendung von
Wasser-in-Öl-Dispersionen von kationischen, vernetzten Polymeren zum Verdicken von Wasser und wäßrigen
Lösungen sowie zur Herstellung von Druckpasten für den Textildruck

Die Erfindung betrifft Wasser-in-Öl-Dispersionen von
wasserquellbaren, vernetzten, kationischen Homo- oder
Copolymeren, bestehend aus

- A) 30 bis 70 Gew.-% Homo- oder Copolymeren,
B) 20 bis 50 Gew.-% einer mit Wasser nicht mischbaren or-
ganischen Flüssigkeit,
C) 0,5 bis 10 Gew.-% eines Wasser-in-Öl-Emulgators,
D) ggf. 0,5 bis 10 Gew.-% eines Netzmittels,
E) Rest auf 100 Gew.-% Wasser,
die durch Polymerisation von
a) 50 bis 99,99 Gew.-% eines Monomeren der allgemeinen
Formel:



in der R₁ = Wasserstoff oder Methyl-,
R₂ und R₃ Wasserstoff oder Alkylreste mit 1 bis 4 Kohlen-
stoffatomen,
R₄ und R₅ Alkylreste mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen,
X = -NH- und
n = eine Zahl von 0 bis 1 bedeuten
als Salz in quaternierter Form,
b) 0 bis 49,99 Gew.-% Comonomeren aus (Meth)acrylamid,
(Meth)acrylsäure, (Meth)acrylamidomethylbutansäure und/

oder Acrylamidomethylpropansulfosäure und/oder deren
Salzen,

c) 0,01 bis 5 Gew.-% multifunktionellen Verbindungen als
Vernetzer
erhältlich sind.

Die Erfindung betrifft ferner die Verwendung dieser kationi-
schen Polymeren auf Basis von substituierten (Meth)Acry-
lamiden oder (Meth)Acrylsäureestern zur Verdickung von
Wasser und wäßrigen Lösungen sowie zur Herstellung von
Druckpasten für den Textildruck.

DE 3730781 A1

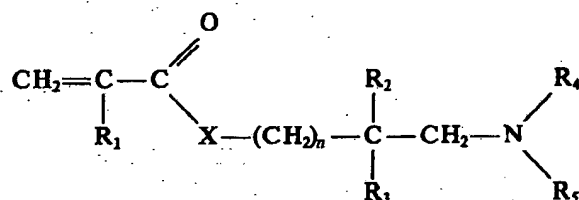
Patentansprüche

1. Wasser-in-Öl-Dispersionen von wasserquellbaren, vernetzten, kationischen Polymeren, bestehend aus

- A) 30 bis 70 Gew.-% Homo- oder Copolymeren,
 B) 20 bis 50 Gew.-% einer mit Wasser nicht mischbaren organischen Flüssigkeit,
 C) 0,5 bis 10 Gew.-% eines Wasser-in-Öl-Emulgators,
 D) ggfs. 0,5 bis 10 Gew.-% eines Netzmittels,
 E) Rest auf 100 Gew.-% Wasser,

dadurch gekennzeichnet, daß die Homo- oder Copolymere durch Polymerisation von

- a) 50 bis 99,99 Gew.-% eines Monomeren der allgemeinen Formel:



in der

R_1 = Wasserstoff oder Methyl-,

R_2 und R_3 Wasserstoff oder Alkylrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen,

R_4 und R_5 Alkylreste mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen,

$\text{X} = -\text{NH}-$ und

n = eine Zahl von 0 bis 1 bedeuten,

als Salz oder in quaternierter Form,

b) 0 bis 49,99 Gew.-% Comonomeren aus (Meth)acrylamid, (Meth)acrylsäure, (Meth)acrylamidomethylbutansäure und/oder Acrylamidomethylpropansulfosäure und/oder deren Salzen,

c) 0,01 bis 5 Gew.-% multifunktionellen Verbindungen als Vernetzer

erhältlich sind.

2. Wasser-in-Öl-Dispersionen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als Monomere der allgemeinen Formel Dimethylaminopropyl(meth)acrylamid ($\text{R}_1 = \text{H}$, CH_3 ; $\text{X} = -\text{NH}-$; $n = 1$; R_2 , $\text{R}_3 = \text{H}$; R_4 , $\text{R}_5 = \text{CH}_3$) und/oder Tetramethylaminopropyl(meth)acrylamid ($\text{R}_1 = \text{H}$, CH_3 ; $\text{X} = -\text{NH}-$; $n = 1$; R_2 , R_3 , R_4 , $\text{R}_5 = \text{CH}_3$) verwendet werden.

3. W/O-Dispersionen nach Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Monomeren der allgemeinen Formel mit Mineralsäuren neutralisiert oder quaterniert sind.

4. W/O-Dispersionen nach Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß als Vernetzer multifunktionelle, ethylenisch ungesättigte Verbindungen und/oder multifunktionelle Epoxide verwendet werden.

5. W/O-Dispersionen nach Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß sie durch Umkehrphasen-Emulsionspolymerisation hergestellt werden.

6. W/O-Dispersionen nach Ansprüchen 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß sie nach der Polymerisation teilweise oder vollständig entwässert werden.

7. W/O-Dispersionen nach Ansprüchen 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß ihnen ein Netzmittel zum leichteren Einbringen in Wasser zugesetzt wird.

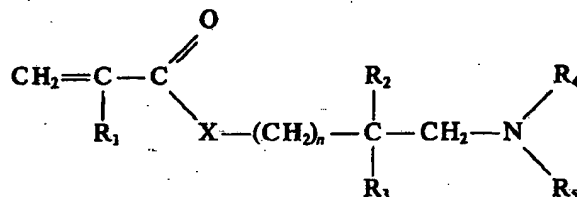
8. Verwendung der W/O-Dispersionen nach Ansprüchen 1 bis 7 zum Verdicken von Wasser und wäßrigen Lösungen.

9. Verwendung der W/O-Dispersionen von wasserquellbaren, vernetzten, kationischen Polymeren, bestehend aus

- A) 30 bis 70 Gew.-% Homo- oder Copolymeren,
 B) 20 bis 50 Gew.-% einer mit Wasser nicht mischbaren organischen Flüssigkeit,
 C) 0,5 bis 10 Gew.-% eines Wasser-in-Öl-Emulgators,
 D) ggfs. 0,5 bis 10 Gew.-% eines Netzmittels,
 E) Rest auf 100 Gew.-% Wasser,

wobei die Homo- oder Copolymere durch Polymerisation aus

- a) 50 bis 99,99 Gew.-% eines Monomeren der allgemeinen Formel:



in der

R_1 = Wasserstoff oder Methyl-,

R₂ und R₃ Wasserstoff oder Alkylrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen,

R₄ und R₅ Alkylreste mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen,

X = —NH— oder —O— und

n = eine Zahl von 0 bis 1 bedeuten,

als Salz oder in quaternierter Form,

b) 0 bis 49,99 Gew.-% Comonomeren aus (Meth)acrylamid, (Meth)acrylsäure, (Meth)acrylamidomethylbutansäure und/oder Acrylamidomethylpropansulfosäure und/oder deren Salzen,

c) 0,01 bis 5 Gew.-% multifunktionellen Verbindungen als Vernetzer

erhältlich sind, zur Herstellung von Druckpasten für den Textildruck.

10. Verwendung der W/O-Dispersionen nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß zu ihrer Herstellung als Monomere der allgemeinen Formel Dimethylaminoethyl(meth)acrylat (R₁ = H, CH₃; X = —O—; n = 0; R₂, R₃ = H; R₄, R₅ = CH₃), Dimethylaminopropyl(meth)acrylamid (R₁ = H, CH₃; X = —NH—; n = 1; R₂, R₃ = H; R₄, R₅ = CH₃) Tetramethylaminopropyl(meth)acrylat (R₁ = H, CH₃; X = —O—; n = 1; R₂, R₃, R₄, R₅ = CH₃), und/oder Tetramethylaminopropyl(meth)acrylamid (R₁ = H, CH₃; X = —NH—; n = 1; R₂, R₃, R₄, R₅ = CH₃) verwendet werden.

Beschreibung

Die Erfindung betrifft Wasser-in-Öl-Dispersionen von kationischen, vernetzten Polymeren und die Verwendung von Wasser-in-Öl-Dispersionen von kationischen, vernetzten Polymeren zum Verdicken von Wasser und wäßrigen Lösungen sowie zur Herstellung von Druckpasten für den Textildruck.

Polymere, die in Wasser oder wäßrigen Salzlösungen verdickende Eigenschaften zeigen und eine Viskositäts-erhöhung durch das Vorhandensein von wasserquellbaren Teilchen bewirken, werden in vielen Bereichen der Technik, Kosmetik bzw. Pharmazie verwendet. Die natürlich vorkommenden Stoffe, wie Alginate, Guargumme oder Stärke(ester/aether) werden in zunehmendem Maße durch synthetische Polymere ersetzt, wobei unter anderem Polymere von Acrylverbindungen zum Einsatz kommen.

Hierbei werden durch Einbau multifunktioneller Verbindungen dreidimensionale Netzwerke so hohen Molekulargewichts geschaffen, daß die Produkte nur noch wasserquellbar sind. Es können jedoch immer noch wasserlösliche Anteile vorhanden sein.

Insbesondere Wasser-in-Öl-Emulsionspolymerisate dieser Acrylverbindungen, hergestellt durch Polymerisation in "umgekehrter Phase", bieten wegen ihrer leichten Einbringbarkeit in Wasser Vorteile. Die Herstellung von wasserlöslichen Polymeren dieser Substanzklasse durch Emulsionspolymerisation wird in der US-PS 32 84 393 und in der DE-OS 22 26 143 beschrieben. Der Zusatz des Umkehremulgators erfolgt gemäß DE-OS 22 26 143 durch Zusatz zur wäßrigen Phase. Nach der DE-OS 24 31 794 kann der Umkehremulgator auch in der Emulsion schon mit eingearbeitet sein (selbstinvertierende Emulsion). Vernetzte, wasserunlösliche bzw. wasserquellbare Polymere aus der Acrylreihe mit wasserlöslichen Anteilen für nichtionogene bzw. anionische Monomere werden z. B. in der GB-PS 20 07 238 und in der US-PS 45 54 018 beschrieben.

Wasserlösliche, nicht vernetzte Emulsionspolymerisate aus der Acrylreihe mit kationischen Monomeren werden in der DE-OS 27 56 697 beschrieben, deren Herstellung und Anwendungsweise jedoch auf ihren speziellen Einsatzzweck (Flockungsmittel) zugeschnitten sind. Als Verdicker für nicht wäßrige Lösungen werden in der EP-Anmeldung 01 96 162 schwach vernetzte Emulsionspolymerisate mit kationischen (Meth)acrylsäureestern erwähnt.

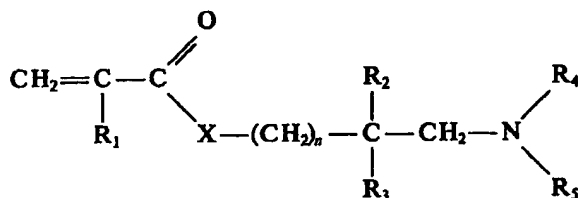
Entsprechende kationische, vernetzte Polymerisate von substituierten (Meth)acrylamiden in Emulsionsform sind neu. Sie lassen sich überraschenderweise mit sehr guter Verdickungswirkung herstellen.

Gegenstand der Erfindung sind Wasser-in-Öl-Dispersionen von wasserquellbaren, vernetzten, kationischen Polymeren, bestehend aus

- A) 30 bis 70 Gew.-% Homo- oder Copolymeren,
- B) 20 bis 50 Gew.-% einer mit Wasser nicht mischbaren organischen Flüssigkeit,
- C) 0,5 bis 10 Gew.-% eines Wasser-in-Öl-Emulgators,
- D) ggfs. 0,5 bis 10 Gew.-% eines Netzmittels,
- E) Rest auf 100 Gew.-% Wasser,

die dadurch gekennzeichnet sind, daß die Homo- oder Copolymere durch Polymerisation aus

- a) 50 bis 99,99 Gew.-% eines Monomeren der allgemeinen Formel:



in der

R₁ = Wasserstoff oder Methyl-,

R_2 und R_3 Wasserstoff oder Alkylrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen,

R_4 und R_5 Alkylreste mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen,

$X = -NH-$ und

$n =$ eine Zahl von 0 bis 1 bedeuten,

5 als Salz oder in quaternierter Form,

b) 0 bis 49,99 Gew.-% Comonomeren aus (Meth)acrylamid, (Meth)acrylsäure, (Meth)acrylamidomethylbutansäure und/oder Acrylamidomethylpropansulfosäure und/oder deren Salzen,

c) 0,01 bis 5 Gew.-% multifunktionellen Verbindungen als Vernetzer

10 erhältlich sind.

Beispiele kationischer Monomere sind: Dimethylaminopropyl(meth)acrylamid ($R_1 = H$, CH_3 ; $X = -NH-$; $n = 1$; $R_2, R_3 = H$; $R_4, R_5 = CH_3$) und Tetramethylaminopropyl(meth)acrylamid ($R_1 = H$, CH_3 ; $X = -NH-$; $n = 1$; $R_2, R_3, R_4, R_5 = CH_3$) sowie deren Salze und quartäre Verbindungen. Die Amidderivate sind besonders vorteilhaft, da sie wegen der Carbonsäureamidgruppe bei der Anwendung in wäßriger Lösung bedeutend hydrolysebeständiger sind als die (Meth)Acrylsäureester. Die Amidgruppe ist außerdem hydrophiler als die Estergruppierung und "verstärkt" auf diese Weise die Wasserquellbarkeit.

Als Salze kommen die Umsetzungsprodukte mit starken oder schwachen Säuren, vorzugsweise mit Salz- oder Schwefelsäure in Frage. Zur Quaternierung wird vorzugsweise Methylchlorid, Natriumchloracetat, Dimethylsulfat oder Dimethylcarbonat eingesetzt.

20 Falls die kationischen, vernetzten Polymeren nicht als Homopolymer hergestellt werden, sollen im Copolymeren mindestens 50 Gew.-% vorzugsweise 80 Gew.-% kationisches Polymer enthalten sein.

Als Comonomere kommen vorzugsweise (Meth)Acrylamid, (Meth)Acrylsäure sowie Acrylamidomethylpropansulfosäure und/oder die Salze dieser Säuren in Frage.

Als Ölphase der W/O-Emulsion kommen mit Wasser nicht mischbare Kohlenwasserstoffe in Betracht, z. B. 25 aromatische flüssige Kohlenwasserstoffe, wie Toluol und Xylol, aliphatische flüssige Kohlenwasserstoffe, wie Paraffinöle und gesättigte Kohlenwasserstoffe, deren Siedepunkt bei einem Druck von 1013 hPa im Bereich von 120 bis 350°C liegt. Man kann reine aliphatische Kohlenwasserstoffe oder auch Mischungen von zwei oder mehreren gesättigten aliphatischen Kohlenwasserstoffen einsetzen. Die gesättigten Kohlenwasserstoffe sind dabei n- und/oder i-Paraffine. Ebenso lassen sich Öle natürlichen Ursprungs einsetzen, die den Vorteil der 30 leichten biologischen Abbaubarkeit haben. Als Ölphase eignen sich außerdem chlorierte Kohlenwasserstoffe, wie Perchloraethylen, Tetrachloraethylen und Tetrachlormethan. Der Anteil der Ölphase an der gesamten Emulsion beträgt 20 bis 50 Gew.-%.

Die Technik der Polymerisation mit Bilden der Emulsion, Homogenisierung derselben und Auslösen der Polymerisation ist bekannt. Sie erfolgt vorzugsweise adiabatisch, kann aber genauso isotherm bei Raumtemperatur oder bei erhöhter Temperatur erfolgen. Nach Beendigung der Polymerisation kann die Emulsion in an sich 35 bekannter Weise mit dem Umkehreremulgator versetzt werden, der später die leichte Verteilung in der wäßrigen Phase bewirkt. Zu diesem Zeitpunkt kann auch eine evtl. Nachvernetzung vorgenommen werden.

Als Vernetzer werden mehrfach ungesättigte Vinyl-, Acryl- oder Allylverbindungen sowie Verbindungen mit mehreren Epoxygruppen verwendet. Für eine Vernetzung während der Polymerisation erweisen sich Methyl- 40 bisacrylamid sowie quartäre Verbindungen des Triallylamins, insbesondere Tetraallyl- bzw. Triallylmethylammoniumchlorid, aber auch Allylglycidyläther, Ethylenglykoldiglycidyläther, Glycerintriglycidyläther sowie Glycidyl(meth)acrylat als geeignet. Für eine Vernetzung nach der eigentlichen Polymerisation kommen vorzugsweise die Epoxyverbindungen in Frage. Die Verbindungen sind sowohl einzeln als auch in Kombination einsetzbar.

45 Beim Einbringen der erfindungsgemäßen Dispersion der vernetzten, kationischen Polymeren in Wasser tritt praktisch sofortige Verteilung mit starker Verdickung des Mediums ein, so daß keine aufwendigen Rührvorrichtungen etc. nötig sind, was erhebliche Vorteile bietet. Somit stellen die Dispersionen effektive Verdickungsmittel für wäßrige Lösungen dar, die in speziellen Anwendungsgebieten, bei denen das Vorhandensein kationischer Gruppen von Wichtigkeit ist, zum Tragen kommen.

50 Gegenstand der Erfindung ist ferner die Verwendung von Wasser-in-Öl-Dispersionen von wasserquellbaren, vernetzten, kationischen Polymeren, bestehend aus

A) 30 bis 70 Gew.-% Homo- oder Copolymeren,

B) 20 bis 50 Gew.-% einer mit Wasser nicht mischbaren organischen Flüssigkeit,

55 C) 0,5 bis 10 Gew.-% eines Wasser-in-Öl-Emulgators,

D) ggfs. 0,5 bis 10 Gew.-% eines Netzmittels,

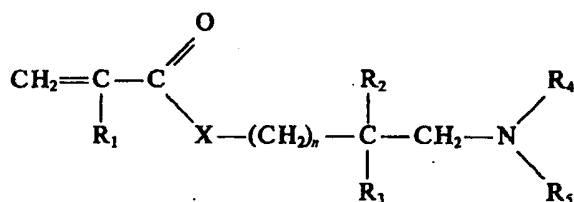
E) Rest auf 100 Gew.-% Wasser,

wobei die Homo- oder Copolymeren durch Polymerisation aus

60

a) 50 bis 99,99 Gew.-% eines Monomeren der allgemeinen Formel:

65



in der

R₁ = Wasserstoff oder Methyl-,

R₂ und R₃ Wasserstoff oder Alkylrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen,

R₄ und R₅ Alkylreste mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen,

X = —NH— oder —O— und

n = eine Zahl von 0 bis 1 bedeuten,

als Salz oder in quaternierter Form,

b) 0 bis 49,99 Gew.-% Comonomeren aus (Meth)acrylamid, (Meth)acrylsäure, (Meth)acrylamidomethylbutansäure und/oder Acrylamidomethylpropansulfosäure und/oder deren Salzen,

c) 0,01 bis 5 Gew.-% multifunktionellen Verbindungen als Vernetzer

erhältlich sind, zur Herstellung von Druckpasten für den Textildruck.

Als Ausgangsmonomeren kommen jetzt also einmal die bereits erwähnten kationischen (Meth)Acrylamidderivate in Frage, außerdem jedoch auch die kationischen (Meth)Acrylsäureester. Somit lassen sich Dimethylaminoethyl(meth)acrylamid (R₁ = H, CH₃; X = —O—; n = 0; R₂, R₃ = H; R₄, R₅ = CH₃) und Tetramethylaminopropyl(meth)acrylamid (R₁ = H, CH₃; X = —O—; n = 0; R₂, R₃, R₄, R₅ = CH₃) ebenfalls verwenden.

Die erfindungsgemäßen Polymerisate können die bisher beim kationischen Textildruck verwendeten Benzine-Emulsionen ersetzen, so daß die bisher beim Druckvorgang unumgänglichen Kohlenwasserstoffemissionen in die Luft vermieden werden können.

Die Erfindung wird durch nachfolgende Beispiele näher erläutert.

Verwendete Abkürzungen

DMAEA	= Dimethylaminoethylacrylat
DMAEMA	= Dimethylaminoethylmethacrylat
DIMAPA	= Dimethylaminopropylacrylamid
TEMAPA	= Tetramethylaminopropylacrylamid
TAAC	= Tetraallylammoniumchlorid
TAMAC	= Triallylmethylammoniumchlorid
ABAH	= Azo-bis-(2-amidinopropan-hydrochlorid)
AeO	= Äthylenoxid

Beispiel 1

Dispersion von 80 Gew.-% DMAEA · CH₃Cl und 20 Gew.-% Acrylamid mit 40 Gew.-% wirksamer Substanz (wS)

Man löst 640 g DMAEA · CH₃Cl und 160 g Acrylamid in 600 g Wasser und fügt 0,5 ml Thioglykolsäure, 0,5 g Trilon® B, 2,5 g TAMAC und 0,6 g ABAH zu. Man stellt den pH-Wert mit Phosphorsäure auf 5,0 ein und gießt die Lösung unter Rühren in eine Lösung von 40 g Sorbitanmonoisostearat in 480 g Isohexadecan. Nach Ausbilden der VoremulSION wird mit einem haushaltsüblichen Mixstab homogenisiert (Viskosität der Emulsion 2500 mPa.s, gemessen bei 20°C mit Brookfield RVT MK 2/5) und die Emulsion durch Einblasen von Stickstoff unter Rühren sauerstofffrei gemacht. Man isoliert das Reaktionsgefäß mit Styropor und startet bei 20°C die Polymerisation durch Zugabe von 4 mg tert.-Butylhydroperoxid und 8 mg Schwefeldioxid. Nach 30 Min. ist die Spitztemperatur von 88°C erreicht. Man läßt 1 h nachrühren und versetzt mit 40 g Nonylphenol-6-AeO und 20 g Nonylphenol-9-AeO. Man erhält eine gelbliche opake Emulsion mit einer Viskosität von 3500 mPa.s (Brookfield RVT 2/5, 20°C).

Mit Hilfe eines schnellaufenden Rührers werden 27,5 g dieser Emulsion in 1 l Wasser, das 0,8 g Natriumsulfat enthält, eingebracht, wobei sich eine milchige Lösung bildet, die praktisch sofort verdickt. Nach 5 Min. Rühren werden die folgenden Viskositäten gemessen (Brookfield RVT, MK 4, 20°C):

Geschw. 1/73 000 mPa.s, 2,5/35 000 mPa.s, 4/5 20 000 mPa.s.

Beispiel 2

Dispersion von 91,5 Gew.-% DMAEA · CH₃Cl und 8,5 Gew.-% Acrylamid mit 47 Gew.-% wS

Man löst 858 g DMAEA · CH₃Cl und 80 g Acrylamid in 470 g Wasser und fügt 0,5 ml Thioglykolsäure, 0,5 g

Trilon® B, 2,5 g TAMAC und 0,6 g ABAH zu. Mit Salzsäure wird pH=5,0 eingestellt, und man gießt die Lösung unter Rühren in eine Lösung von 40 g Sorbitanmonoisostearat in 480 g Isohexadecan. Nach Ausbilden der Voremulsion wird homogenisiert, wobei eine Viskosität von 2500 mPa.s gemessen wird. Durch Einblasen von Stickstoff wird der Sauerstoff aus der Emulsion entfernt und die Polymerisation durch Zugabe von 4 mg tert-Butylhydroperoxid und 8 mg Schwefeldioxid ausgelöst. Nach 20 Min. ist eine Spitztemperatur von 90°C erreicht, nach 60 Min. Rühren wird abgekühlt und wie in Beispiel 1 aktiviert. Die Lösung in 0,8-gew.-%iger Natriumsulfatlösung verdickt praktisch sofort und weist folgende Viskositäten auf (Brookfield RVT, MK 4, 20°C):

1/98 000 mPa.s; 2,5/46 000 mPa.s; 5/26 200 mPa.s.

Beispiel 3

Dispersion von 91 Gew.-% DMAEA · CH₃Cl und 9 Gew.-% Acrylsäure mit 47 Gew.-% wS

Man löst 858 g DMAEA · CH₃Cl und 81 g Acrylsäure in 470 g Wasser und fügt 0,5 ml Thioglykolsäure, 0,5 g Trilon® B, 2,5 g TAMAC und 0,6 g ABAH zu, wobei man einen pH-Wert von 5,7 erhält. Man gießt diese Lösung unter Rühren in eine Lösung von 40 g Sorbitanmonoisostearat in 480 g Isohexadecan. Nach Ausbilden der Voremulsion und Homogenisieren erhält man eine Viskosität von 1560 mPa.s bei 20°C. Durch Einblasen von Stickstoff wird der Sauerstoff aus der Emulsion entfernt und die Polymerisation durch Zugabe von 3 mg tert-Butylhydroperoxid und 6 mg Schwefeldioxid gestartet. Nach 30 Min. ist eine Spitztemperatur von 92°C erreicht, nach 60 Min. Rühren wird abgekühlt und wie in Beispiel 1 aktiviert.

Neben praktisch sofortiger Verdickung weist eine Lösung von 27,5 g Emulsionspolymerisat in 1 Liter 0,8-gew.-%iger Natriumsulfatlösung bei 20°C folgende Viskositäten auf:

1/86 000 mPa.s; 2,5/39 000 mPa.s; 5/22 000 mPa.s.

Beispiel 4

Dispersion von 100 Gew.-% DMAEA · CH₃Cl und 54 Gew.-% wS

Man löst 1076 g DMAEA · CH₃Cl in 340 g Wasser und fügt 0,5 ml Thioglykolsäure, 0,5 g Trilon® B, 2,5 g TAMAC und 0,6 g ABAH zu, wonach man den pH-Wert mit Salzsäure auf 5,0 einstellt. Die Bildung der Emulsion erfolgt wie in Beispiel 1 (Viskosität bei 20°C: 1840 mPa.s). Es wird mit 6 mg tert-Butylhydroperoxid und 12 mg Schwefeldioxid die Polymerisation ausgelöst, wobei innerhalb von 30 Min. 95°C Spitztemperatur erreicht werden. Nach weiteren 60 Min. kühlt man ab und aktiviert wie in Beispiel 1.

Unter gleichen Bedingungen wie in Beispiel 1 erhält man in wäßriger Lösung neben praktisch sofortiger Verdickung folgende Viskositäten:

1/89 000 mPa.s; 2,5/42 000 mPa.s; 5/25 000 mPa.s.

Beispiel 5

Dispersion von 92 Gew.-% DMAEMA · CH₃Cl und 8 Gew.-% Acrylamid mit 50 Gew.-% wS

Man löst 920 g DMAEMA · CH₃Cl und 80 g Acrylamid in 400 g Wasser und fügt 0,5 ml Thioglykolsäure, 0,5 g Trilon® B, 2,5 g TAMAC und 0,6 g ABAH zu. Der pH-Wert wird mit Salzsäure auf 6,4 eingestellt. Die Bildung der Emulsion erfolgt wie in Beispiel 1 (Viskosität: 1400 mPa.s bei 20°C). Es wird mit 6 mg tert-Butylhydroperoxid und 12 mg Schwefeldioxid katalysiert, wobei innerhalb von 150 Min. 72°C Spitztemperatur erreicht werden. Nach 60 Min. Rühren kühlt man ab. 27,5 g dieser Emulsion werden unter Zusatz von 2,7 g Nonylphenol-9-AeO in 1 Liter 0,8-gew.-%iger Natriumsulfatlösung eingebracht, wobei die Lösung praktisch sofort verdickt und bei 20°C folgende Viskositäten aufweist:

1/43 000 mPa.s; 2,5/24 000 mPa.s; 5/15 000 mPa.s.

Beispiel 6

Dispersion von 81 Gew.-% DIMAPA · CH₃Cl und 19 Gew.-% Acrylamid mit 42 Gew.-% wS

Man löst 341,5 g DIMAPA · CH₃Cl und 80 g Acrylamid in 270 g Wasser und fügt 0,5 ml Thioglykolsäure, 0,25 g Trilon® B, 1,25 g TAMAC und 0,3 g ABAH zu. Man stellt den pH-Wert mit Salzsäure auf 5,0 ein und gießt die Lösung unter Rühren in eine Lösung von 20 g Sorbitanmonoisostearat in 240 g Isohexadecan. Nach Homogenisieren auf eine Viskosität von 3200 mPa.s bei 20°C wird durch Einblasen von Stickstoff der Sauerstoff entfernt. Man startet die Polymerisation mit 3 mg tert-Butylhydroperoxid und 6 mg Schwefeldioxid. Nach 60 Min. ist eine Spitztemperatur von 88°C erreicht. Man rührt 1 Stunde nach, kühlt ab und aktiviert mit 20 g Nonylphenol-6-AeO und 10 g Nonylphenol-9-AeO. Die Prüfung in 0,8%iger Natriumsulfatlösung wie in Beispiel 1 ergibt neben praktisch sofortiger Verdickung folgende Viskositätswerte:

1/173 000 mPa.s; 2,5/77 000 mPa.s; 5/42 000 mPa.s.

Beispiel 7

Dispersion von 80 Gew.-% DIMAPA · HCl und 20 Gew.-% Acrylamid mit 40 Gew.-% wS

Unter Kühlung läßt man bei ca. 20°C zu 234 g 25,7 gew.-%iger Salzsäure 258 g DIMAPA langsam zulaufen. Man fügt 80 g Acrylamid und 140 g Wasser sowie 0,26 ml Thioglykolsäure, 0,25 g Trilon® B, 1,25 g TAMAC und 0,3 g ABAH zu. Mit Salzsäure stellt man pH=7,0 ein und bildet mit 20 g Sorbitanmonoisostearat in 235 g Isohexadecan die Emulsion, die nach Homogenisieren 2800 mPa.s bei 20°C aufweist. Nach Entfernen des Sauerstoffs durch Ausblasen mit Stickstoff wird mit 5 mg tert.-Butylhydroperoxid und 10 mg Schwefeldioxid katalysiert, wobei sich nach 90 Min. eine Spitztemperatur von 79°C einstellt. Nach 1 h kühlt man ab und aktiviert mit 20 g Nonylphenol-6-AeO und 10 g Nonylphenol-9-AeO.

Die Prüfung in 0,8%iger Natriumsulfatlösung wie in Beispiel 1 ergibt neben praktisch sofortiger Verdickung folgende Viskositätswerte:

1/103 000 mPa.s; 2,5/47 000 mPa.s; 5/26 000 mPa.s.

Beispiel 8

Dispersion von 83 Gew.-% TEMAPA · CH₃Cl und 17 Gew.-% Acrylamid mit 47 Gew.-% wS

Man löst 388 g TEMAPA · CH₃Cl und 80 g Acrylamid in 240 g Wasser und fügt 0,26 ml Thioglykolsäure, 0,25 g Trilon® B, 1,25 g TAMAC und 0,3 g ABAH zu. Man stellt den pH-Wert mit Salzsäure auf 5,0 ein und gießt die Lösung unter Rühren in eine Lösung von 20 g Sorbitanmonoisostearat in 235 g Isohexadecan. Nach Homogenisieren auf eine Viskosität von 3800 mPa.s bei 20°C wird der Sauerstoff entfernt und mit 5 mg tert.-Butylhydroperoxid und 10 mg Schwefeldioxid die Polymerisation gestartet. Nach 60 Min. ist eine Spitztemperatur von 89°C erreicht, nach weiteren 60 Min. wird abgekühlt und wie im vorherigen Beispiel aktiviert. Neben praktisch sofortiger Verdickung in 0,8-gew.-%iger Natriumsulfatlösung werden bei 20°C folgende Viskositätswerte gemessen:

1/212 000 mPa.s; 2,5/96 000 mPa.s; 5/54 000 mPa.s.

Das folgende Beispiel erläutert die Verwendung der erfindungsgemäßen Polymerisate in Textildruckpasten für das Acramin-F-Druckverfahren, beschrieben in der Firmenbroschüre der Bayer AG "Acramin-F-Verfahren", überarbeitete Fassung des Kundenrundschreibens Le 378, Sept. 1954, Ausgabe 3.77.

Acramin F = Bindemittel

Acrapon A = Emulsionsverdickung, hergestellt aus Emulgator, Wasser und Benzin

Acrafix FH = Vernetzer

Sind eingetragene Warenzeichen der Bayer AG.

Beispiel 9

Es wurden folgende Druckpastenrezepturen angesetzt (Mengen in g):

	A	B	C	D	E	F
Acramin-F-Binder	400	400	400	400	400	400
Farbstoff	30	30	30	30	30	30
Harnstoff	50	50	50	50	50	50
Acrapon A	300	—	—	—	—	—
Carboxymethylcellulose (3-4%ig)	—	120	—	—	—	—
Beispiel 1 (1,2%ig)	—	—	495	—	—	—
Beispiel 6 (1,2%ig)	—	—	—	495	—	—
Beispiel 7 (1,2%ig)	—	—	—	—	495	—
Beispiel 8 (1,2%ig)	—	—	—	—	—	495
Wasser	195	375	—	—	—	—
Acrafix FH	25	25	25	25	25	25
	1000	1000	1000	1000	1000	1000

Rezeptur A stellt eine reine Benzinemulsion dar. Die Verdickung erfolgt durch Acrapon A, das eine Emulsion von Schwerbenzin (Siedebereich 140 bis 200°C, aromatenarm) in Wasser darstellt. Rezeptur B ist eine Rezeptur auf wäßriger Basis mit Carboxymethylcellulose als Verdicker. Die Rezepturen C, D, E und F sind Rezepturen mit Polymerisaten gemäß Erfindung.

Farbausbeutenvergleich

Die Farbausbeute der Druckpasten wurde visuell beurteilt.

5	Verdickung	Beurteilung der Farbausbeute
	Rezeptur A	gute Farbausbeute
	Rezeptur B	schlechte Farbausbeute
	Rezeptur C	besser als die Benzinemulsion (A)
10	Rezeptur D	ähnlich wie bei Benzinemulsion (A)
	Rezeptur E	ähnlich wie bei Benzinemulsion (A)
	Rezeptur F	ähnlich wie bei Benzinemulsion (A)

15 Griffvergleich

Zur Beurteilung des Griffes beim Pigmentdruck wird der "Fingertest" angewandt.
Zu diesem Zweck wird der Stoff gefaltet. Durch Betasten und Bestreichen der gefalteten Stoffbahn wird der Griff vergleichend bestimmt.

20 Als Vergleichsgröße bei der Beurteilung der Drucke dient der Griff der Benzinemulsion.

	Verdickung	Beurteilung des Griffes
	Rezeptur A	weicher Griff, der für den Markt entsprechend ist
25	Rezeptur B	harter Griff
	Rezeptur C	härterer Griff als die Benzinemulsion und weicherer als die Carboxymethylcellulose
	Rezeptur D	etwas härterer Griff als die Benzinemulsion
	Rezeptur E	gleicher Griff wie bei Benzinemulsion
	Rezeptur F	härterer Griff als (D)

30

Reibechtheitenvergleich

Die Druckpasten wurden auf Baumwolle und BW/PES (50/50) gedruckt und luftgetrocknet bzw. 5 Min. bei 100°C und 3 Min. bei 150°C kondensiert.

35 Die Reibechtheiten wurden nach DIN 54021 geprüft und die Ergebnisse in den nachfolgenden Tabellen festgehalten.

Rezeptur A

40		Luftgetrocknet		100°C		150°C	
		trocken	naß	trocken	naß	trocken	naß
45	Gelb BW	4	2-3	4	2-3	4	3
	Gelb BW/PES	3	2-3	4	3-4	4	3-4
	Rot BW	3-4	2-3	3	2-3	4	3
50	Rot BW/PES	3	2-3	4	2-3	4	3-4
	Blau BW	4	1-2	4	2-3	3-4	3
	Blau BW/PES	2-3	3-4	3-4	2-3	3-4	2-3
55	Schwarz BW	4	1-2	4	1-2	3-4	2
	Schwarz BW/PES	3	3-4	3-4	2-3	4	3

60

65

OS 37 30 781

Rezeptur B

	Luftgetrocknet		100°C		150°C	
	trocken	naß	trocken	naß	trocken	naß
Gelb BW	4	2-3	4	2-3	4	3
Gelb BW/PES	3	2-3	4	3-4	4	3-4
Rot BW	3-4	2-3	3	2-3	4	3
Rot BW/PES	3	2-3	4	2-3	4	3-4
Blau BW	4	1-2	4	2-3	3-4	3
Blau BW/PES	2-3	3-4	3-4	2-3	3-4	2-3
Schwarz BW	3-4	2	3	2-3	3	3
Schwarz BW/PES	3	3	3-4	3	3-4	3-4

Rezeptur C

	Luftgetrocknet		100°C		150°C	
	trocken	naß	trocken	naß	trocken	naß
Gelb BW	4	2-3	4	3	4	3-4
Gelb BW/PES	3-4	2-3	4	3	3-4	3
Rot BW	3-4	2-3	4	2-3	3-4	2-3
Rot BW/PES	3	2-3	3	2-3	4	3
Blau BW	4	1-2	4	2-3	4	2-3
Blau BW/PES	2-3	3-4	3	2-3	3	2
Schwarz BW	3-4	1-2	3	2-3	3	3-4
Schwarz BW/PES	2-3	3	2-3	3	3	3-4

Rezeptur D

	Luftgetrocknet		100°C		150°C	
	trocken	naß	trocken	naß	trocken	naß
Gelb BW	4	2-3	4	3-4	4	3-4
Gelb BW/PES	3	2-3	4	3-4	4-5	4
Rot BW	3	2-3	4	2-3	4	3
Rot BW/PES	3	2-3	3-4	2-3	4	3-4
Blau BW	4	1-2	4-5	2-3	4-5	2-3
Blau BW/PES	2-3	3-4	3	2-3	3	2-3
Schwarz BW	3-4	1-2	3-4	2	4	3
Schwarz BW/PES	2-3	3	2-3	3	3	3-4

Rezeptur E

5		Luftgetrocknet		100°C	naß	150°C	naß
		trocken	naß	trocken		trocken	
	Gelb BW	3-4	2-3	4	3	4	3-4
10	Gelb BW/PES	3-4	2-3	3-4	3	4	3-4
	Rot BW	3-4	2-3	4	2-3	4	3
	Rot BW/PES	3	2-3	3-4	2-3	4	3
15	Blau BW	4	2-3	4	2-3	4	3
	Blau BW/PES	2-3	3-4	3	2-3	3	2-3
	Schwarz BW	3-4	2-3	3-4	2-3	3-4	3
20	Schwarz BW/PES	3	3	3-4	3	3-4	3-4

Rezeptur F

25		Luftgetrocknet		100°C	naß	150°C	naß
		trocken	naß	trocken		trocken	
	Gelb BW	4-3	2-3	3-4	3	4	3
30	Gelb BW/PES	3-4	2-3	3-4	3	4	3-4
	Rot BW	3-4	2-3	4	2-3	3-4	2-3
	Rot BW/PES	3	2-3	3	2-3	3-4	3
35	Blau BW	2	1-2	4	2-3	3-4	2-3
	Blau BW/PES	2-3	3-4	3	2-3	3	2-3
	Schwarz BW	3-4	3	3	2-3	3	3
40	Schwarz BW/PES	2-3	3	3-4	3	3-4	3-4

Waschechtheiten

Die Waschechtheiten wurden nach dem Graumaßstab bewertet, indem man vergleicht, um wieviel sich die Originaldrucke von den gewaschenen Drucken in der Farbtiefe geändert haben.
 Die Ergebnisse wurden in den nachfolgenden Tabellen festgehalten.

Rezeptur A

50		Luft- getrocknet	100°C	150°C
	Gelb BW	2-3	3	3
55	Gelb BW/PES	4	4	4
	Rot BW	2-3	3	3
	Rot BW/PES	3-4	3-4	4
	Blau BW	2-3	3	3
60	Blau BW/PES	3-4	3-4	4
	Schwarz BW	2-3	2-3	3
	Schwarz BW/PES	3	3	3-4

65

Rezeptur B

	Luft- getrocknet	100°C	150°C
Gelb BW	2-3	2-3	3
Gelb BW/PES	3	4	4
Rot BW	2	2	2-3
Rot BW/PES	3-4	3-4	3-4
Blau BW	2	2	2-3
Blau BW/PES	3-4	3	3-4
Schwarz BW	2	2	3
Schwarz BW/PES	2-3	2-3	3-4

Rezeptur C

	Luft- getrocknet	100°C	150°C
Gelb BW	3	3	3
Gelb BW/PES	3	3	3-4
Rot BW	3	3	3
Rot BW/PES	3-4	3-4	4
Blau BW	2-3	2-3	3
Blau BW/PES	3	3	3-4
Schwarz BW	2-3	2-3	3
Schwarz BW/PES	3	3	3

Rezeptur D

	Luft- getrocknet	100°C	150°C
Gelb BW	3	3	3
Gelb BW/PES	3	3	3-4
Rot BW	3	3	3
Rot BW/PES	3-4	3-4	4
Blau BW	2-3	2-3	3
Blau BW/PES	3	3	4
Schwarz BW	2-3	2-3	3
Schwarz BW/PES	3	3	3-4

Rezeptur E

	Luft- getrocknet	100°C	150°C
Gelb BW	3	3	3
Gelb BW/PES	3-4	3-4	3-4
Rot BW	2-3	2-3	3
Rot BW/PES	3-4	3-4	3-4
Blau BW	2-3	3	3
Blau BW/PES	3	3	3-4
Schwarz BW	2-3	2-3	3
Schwarz BW/PES	2-3	3	3

Rezeptur F

		Luft- getrocknet	100°C	150°C
5				
	Gelb BW	3	3	3
	Gelb BW/PES	3-4	3-4	4
10	Rot BW	3	3	3
	Rot BW/PES	3	3	3-4
	Blau BW	2-3	2-3	3
	Blau BW/PES	3	3	3-4
15	Schwarz BW	2-3	2-3	3
	Schwarz BW/PES	2-3	3	3

Wie aus den vorstehend vergleichenden Untersuchungen hervorgeht, sind die Produkte gemäß Erfindung dem bekannten Produkt auf Basis einer Benzinemulsion vergleichbar (Farbausbeute, Griff, Reib- und Waschechtheit). Dem Produkt B auf Basis eines wäßrigen Verdickungsmittels mit Carboxymethylcellulose sind die Produkte gemäß Erfindung deutlich hinsichtlich Farbausbeute und Griff bei sonst vergleichbaren Eigenschaften überlegen.